

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

51

Int. Cl.: C 10 m

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 23 c, 1/01

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1794 257

Aktenzeichen: P 17 94 257.3

Anmeldetag: 28. September 1968

Offenlegungstag: 11. Februar 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 14. Dezember 1967 26. August 1968

33

Land: Japan

31

Aktenzeichen: 80326-67 61051-68

54

Bezeichnung: Schmierölzusätze

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Sanyo Chemical Industries, Ltd., Kyoto (Japan)

Vertreter: Eggert, Dipl.-Chem. Dr. H.-G., Patentanwalt, 5000 Köln-Lindenthal

72

Als Erfinder benannt: Fujimoto, Takehiko; Nishimura, Mikio; Takigawa, Shoji;
Ito, Yoshikatsu; Kyoto (Japan)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 24. 2. 1970
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

1 C 7 4 6 1

1794257

PATENTANWALT DR. HANS-GUNTHER EGGERT, DIPLOMCHEMIKER

5 KÖLN-LINDENTHAL PETER-KINTGEN-STRASSE 2

Köln, den 26.9.1968
Eg/Ax/Hz

Sanyo Chemical Industries, Ltd., Ichinohashi-nomoto-cho,
Higashiyama-ku, Kyoto, Japan

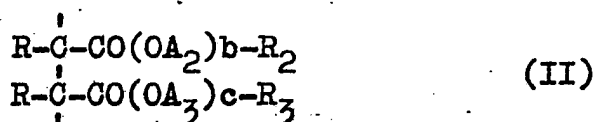
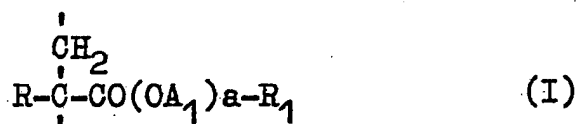
Schmierölzusätze

Die Erfindung betrifft öllösliche Copolymere als Schmieröl-zusätze, die als Schlamm-Inhibitoren oder Antiausflockungs-mittel (im englischen Sprachgebrauch als Detergents und Dis-persants bezeichnet), Viskositätsindex-Verbesserer u. dergl. wirksam sind und den Schmiermitteln verbesserte Eigenschaften verleihen.

Die Verwendung von Zusatzstoffen, die als Schlamm-Inhibitoren und Antiausflockungsmittel wirksam sind, in Schmierölen ist allgemein bekannt. Zu den bekannten Zusätzen, die für diesen Zweck verwendet werden, gehören metallhaltige Zusatzstoffe, z.B. organische Sulfonate, Phenolate und Phosphate von mehrwertigen Metallen. Metallhaltige Antiausflockungsmittel sind zwar vorteilhaft, jedoch kann ihr Zusatz zur Bildung von aschereichen Ablagerungen im Motor sowie an Ventilen, Zündkerzen usw. und demzufolge zu einer Verschlechterung der Motorenleistung führen. Die oben genannten Zusätze haben den weiteren Nachteil, daß sie den Viskositätsindex der Schmiermittel nicht verbessern. Um die genannten Nachteile zu vermeiden, wurden metallfreie Zusätze, z.B. öllösliche Copolymere, vorgeschlagen. Diese Zusätze sind jedoch in einer oder verschiedener Hinsicht nicht befriedigend.

Gegenstand der Erfindung sind neue Schmierölzusätze, die als hervorragende aschefreie Schlamm-Inhibitoren, Dispersants und Viskositätsindex-Verbesserer wirksam sind. Die Erfindung umfaßt ferner verbesserte Schmiermittel.

Gemäß der Erfindung wurde eine neue Klasse von Produkten gefunden, die überaus vorteilhaft und wirksam als Schmierölzusätze sind. Diese neuen Produkte sind öllösliche Copolymere, die wenigstens eine Einheit (A) der folgenden allgemeinen Formeln (I) und (II)



worin

- a eine ganze Zahl von 0, 1 oder mehr (vorzugsweise 0-100, insbesondere 0-50),
- b eine ganze Zahl von 1 oder mehr (vorzugsweise 1-100, insbesondere 1-50) und
- c eine ganze Zahl von 0, 1 oder mehr (vorzugsweise 0-100, insbesondere 0-50) ist,

A_1 , A_2 und A_3 gleiche oder verschiedene Alkylenreste sind, R unabhängig für Wasserstoffatome oder Methylreste steht, R_1 in Fällen, in denen a einen Wert von 0 hat, für einen Dialkylaminoalkylaminorest und in Fällen, in denen a einen Wert von 1 oder mehr hat, für einen Rest einer organischen Verbindung mit wenigstens einem Stickstoffatom und wenigstens einem aktiven Wasserstoffatom steht, R_2 in Fällen, in denen c den Wert 0 hat, für eine Hydroxylgruppe oder einen Rest einer organischen Verbindung mit wenigstens einem Wasserstoffatom und in Fällen, in denen c einen Wert von 1 oder mehr hat, für einen Rest einer organischen Verbindung mit wenigstens einem Stickstoffatom und wenigstens einem aktiven Wasserstoffatom steht,

- 3 -

R_3 in Fällen, in denen c den Wert 0 hat, für eine Hydroxylgruppe, einen Rest einer Monohydroxylverbindung oder einen Rest einer Monoaminoverbindung und in Fällen, in denen c einen Wert von 1 oder mehr hat, für einen Rest einer organischen Verbindung mit wenigstens einem Stickstoffatom und wenigstens einem aktiven Wasserstoffatom steht,

und wenigstens eine Einheit (B) der Formel



enthalten, worin R für ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest und R_4 für einen Rest eines aliphatischen Alkohols mit wenigstens 6 Kohlenstoffatomen steht.

Der hier gebrauchte Ausdruck "Rest" bezeichnet eine Gruppe, die verbleibt, nachdem wenigstens ein aktives Wasserstoffatom von einer organischen Verbindung, die wenigstens ein aktives Wasserstoffatom enthält, abgezogen worden ist, wobei die Aktivität des Wasserstoffatoms nach der Zerewitinoff-Methode bestimmt wird.

Beliebige öllösliche Copolymere, die die vorstehend genannten beiden Einheiten (A) und (B) enthalten, können ohne Rücksicht darauf, nach welchen Verfahren sie hergestellt worden sind, für die Zwecke der Erfindung verwendet werden. Das Copolymere kann beispielsweise durch Copolymerisation eines polymerisierbaren Monomeren der Einheit (A) mit einem polymerisierbaren Monomeren der Einheit (B) hergestellt werden. Eine Klasse von Monomeren der Einheit (A) (wobei a in der Formel (I) den Wert 0 hat und R_1 eine Dialkylaminoalkylaminogruppe ist) bilden Dialkylaminoalkylacrylamid und -methacrylamid. Typische Beispiele hierfür sind Dimethylaminoäthylacrylamid, Diäthylaminoäthylacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Diäthylaminopropylacrylamid, Dipropylaminopropylacrylamid, Dibutylaminopropylacrylamid, Dioctylaminoäthylacrylamid, Dilaurylaminopropylacrylamid, diesen Acrylamiden entsprechende Metha-

Eine weitere Gruppe von Monomeren der Einheit (A) bilden Reaktionsprodukte von 1) Alkylenoxydaddukten von Verbindungen, die aktiven Wasserstoff und Stickstoff enthalten, mit 2) α, β -ungesättigten Monocarbonsäuren (z.B. Acrylsäure und Methacrylsäure) oder deren niederen Alkylestern (z.B. Methyl-, Äthyl- oder Butylacrylat oder -methacrylat). Als Beispiele von Verbindungen, die aktiven Wasserstoff und Stickstoff enthalten, seien genannt: Ammoniak, Alkylamine, z.B. Äthylamin, Propylamin, Isopropylamin, Butylamin, Isobutylamin, sek.-Butylamin, tert.-Butylamin, Hexylamin, Octylamin, 2-Äthylhexylamin, Decylamin, Dodecylamin und Octadecylamin, Dialkylamine, z.B. Dimethylamin, Diäthylamin, Dipropylamin und Diisopropylamin, Dialkylaminoalkylamine, z.B. Dimethylaminoäthylamin, Diäthylaminoäthylamin, Dimethylaminopropylamin, Diäthylaminopropylamin, Dipropylaminopropylamin und Dibutylaminopropylamin, ferner andere Verbindungen, wie Monoacetyläthylendiamin, Monostearyläthylendiamin, Monobenzoyläthylendiamin, Hydroxystearylamid, Pyrrol, Imidazol, Morpholin, Piperidin, γ -Butyrolactam, ϵ -Caprolactam, Cyclohexylamin, Anilin und Phenylcarbaminsäure und Gemische dieser Verbindungen. Geeignete Alkylenoxyde sind beispielsweise Äthylenoxyd, Propylenoxyd, 1,2-Butylenoxyd, Tetrahydrofuran, Octylenoxyd, Dodecylenoxyd, Hexadecylenoxyd und Styroloxyd. Wenn wenigstens 2 Mol Alkylenoxyd zugesetzt werden, können auch zwei Arten von Alkylenoxyden, z.B. Äthylenoxyd und Propylenoxyd, verwendet werden.

Die Alkylenoxydaddukte von Verbindungen, die Wasserstoff- und Stickstoffatome enthalten, können durch Anlagerung von Alkylenoxyden an die Verbindung, die Wasserstoff- und Stickstoffatome enthält, nach üblichen Verfahren hergestellt werden. Verbindungen, wie Monoäthanolamin und Diäthanolamin, die als Produkte der Anlagerung von 1 Mol oder mehr Alkylenoxyden an wasserstoff- und stickstoffhaltige Verbindungen (NH_2) angesehen werden können, können als Alkylenoxydaddukte mit oder/ohne weitere Anlagerung von Alkylenoxyden verwendet werden. Die

Menge des angelagerten Alkylenoxyds beträgt vorzugsweise wenigstens 2 Mol pro Äquivalent aktiven Wasserstoff. Im Falle von Verbindungen, die zwei oder mehr aktive Wasserstoffatome enthalten, kann die Anlagerung von wenigstens 2 Mol Alkylenoxyd an wenigstens eines der aktiven Wasserstoffatome genügen.

Hydroxylverbindungen, wie Monoäthanolamin, Diäthanolamin und N-Hydroxyäthylmorpholin, die durch Anlagerung von 1 Mol oder weniger an Alkylenoxyd pro Äquivalent aktiven Wasserstoff hergestellt worden sind, sind nicht genügend wirksam. Wenn jedoch bei der Herstellung der Copolymeren gemäß der Erfindung das dritte Monomere (der niedere Alkylester einer α,β -ungesättigten Monocarbonsäure) mit Monomeren der Einheit (A), die die oben genannte Hydroxylverbindung im Molekül enthält, und (B) copolymerisiert wird, werden gute Wirkungen erzielt.

Eine Gruppe von Monomeren, die die Einheit (A) der allgemeinen Formel (II) enthalten, bilden die Monoester und Diester, die durch Umsetzung von 1) Alkylenoxydaddukten der oben genannten, aktiven Wasserstoff und Stickstoff enthaltenden Verbindungen mit 2) α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren oder Anhydriden oder deren niederen Alkylestern nach üblichen Verfahren hergestellt worden sind. Beispiele der α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren und ihrer oben genannten Derivate sind Maleinsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Fumarsäure usw. und die Anhydride oder Methylester, Äthylester usw. dieser Säuren. Auch Gemische dieser Verbindungen können verwendet werden.

Eine weitere Gruppe von Monomeren der allgemeinen Formel (II) bilden die Derivate von α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren, in denen eine der Carboxylgruppen in der Säure mit einem Alkylenoxydaddukt einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung verestert ist, und worin die andere Carboxylgruppe eine Amidbindung mit der Monoaminverbindung oder eine Esterbindung mit einer Monohydroxyverbindung bildet. Diese Derivate können beispielsweise hergestellt werden durch Umsetzung von α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden oder niederen Alkylestern mit Alkylenoxydaddukten von aktiven Was-

serstoff enthaltenden Verbindungen (oder durch Anlagerung von Alkylenoxyd an α, β -ungesättigte Dicarbonsäuren usw.) und anschließende Umsetzung der erhaltenen Produkte mit Monoaminverbindungen oder Monohydroxyverbindungen.

Als representative Beispiele der Alkylenoxydaddukte von aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen seien genannt: Glykole, z.B. Äthylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Polyäthylenglykol, Polypropylenglykol, Polybutylenglykol, gemischte Polyglykole von Äthylenglykol und Propylenglykol, Monoäther dieser Glykole, z.B. Monomethyläther, Monoäthyläther, Monopropyläther, Monoisopropyläther, Monobutyläther, Monoisobutyläther, Mono-sek.-butyläther, Mono-tert.-butyläther, Mono-isoamyläther, Monoethyläther, Monooctyläther, Mono-2-äthylhexyläther, Monodecyläther, Monododecyläther, Monotetradecyläther, Monohexadecyläther, Monooctadecyläther, Monocyclohexyläther, Monobenzyläther, Monoester dieser Glykole, z.B. Monoacetat, Monocaproat, Monocaprat, Monolaurat, Monomyristat, Monopalmitat, Monostearat, Alkylenoxydaddukte von Dimethylamin, Alkylenoxydaddukte von Caprolactam, Alkylenoxydaddukte von Phenol und Gemische dieser Verbindungen.

Als representative Beispiele der Monoaminverbindungen seien genannt: Äthylamin, Diäthylamin, Propylamin, Dipropylamin, Isopropylamin, Diisopropylamin, Butylamin, Dibutylamin, Isobutylamin, Diisobutylamin, sek.-Butylamin, tert.-Butylamin, Hexylamin, Octylamin, 2-Äthylhexylamin, Decylamin, Dodecylamin, Tetradecylamin, Hexadecylamin, Octadecylamin, Cyclohexylamin, Monoacetyläthylendiamin, Monobutyroyläthylendiamin, Monocapryloyläthylendiamin, Monolauroyläthylendiamin, Monostearoyläthylendiamin, Monobenzoyläthylendiamin, Dimethylaminoäthylamin, Diäthylaminoäthylamin, Dimethylaminopropylamin, Diäthylaminopropylamin, Dipropylaminopropylamin, Dibutylaminopropylamin, Anilin, Morpholin, Piperidin, γ -Butyrolactam, ϵ -Caprolactam und Gemische dieser Verbindungen.

Representative Beispiele der Monohydroxyverbindungen sind Methvlalkohol. Äthvlalkohol. Propvlalkohol. Isopropvlalkohol

Butylalkohol, Isobutylalkohol, sek.-Butylalkohol, tert.-Butylalkohol, Isoamylalkohol, Hexylalkohol, Octylalkohol, 2-Äthylhexylalkohol, Decylalkohol, Dodecylalkohol, Tetradecylalkohol, Hexadecylalkohol, Octadecylalkohol, Cyclohexylalkohol, Benzylalkohol, Monoäther von Äthylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Polyäthylenglykol, Polypropylenglykol, Polybutylenglykol usw. (z.B. Monomethyläther, Monoäthyläther, Monopropyläther, Monoisopropyläther, Monobutyläther, Monoisobutyläther, Mono-sek.-butyläther, Monohexyläther, Monooctyläther, Mono-2-äthylhexyläther, Monodecyläther, Mono-tert.-butyläther, Monododecyläther, Monotetradecyläther, Monohexadecyläther, Monooctadecyläther, Monocyclohexyläther und Monobenzyläther; Monoester dieser Glykole (z.B. Monoacetat, Monocaproat, Monocaprat, Monomyristat, Monopalmitat, Monostearat); Hydroxystearinsäure, Hydroxystearylamid, Hydroxystearylmethylester usw. Auch Gemische dieser Verbindungen können verwendet werden.

Monomere, die die Einheit (B) der allgemeinen Formel (III) gemäß der Erfindung enthalten, können beispielsweise hergestellt werden durch Umsetzung von α,β -ungesättigten Monocarbonsäuren oder deren niederen Alkylestern mit aliphatischen Alkoholen, die 6 oder mehr Kohlenstoffatome enthalten. Beispiele solcher Alkohole sind Hexylalkohol, Octylalkohol, 2-Äthylhexylalkohol, Decylalkohol, Dodecylalkohol, Tridecylalkohol, Tetradecylalkohol, Hexadecylalkohol, Octadecylalkohol, Cyclohexylalkohol, Benzylalkohol und Gemische dieser Alkohole.

Nach einem anderen Verfahren zur Herstellung der öllöslichen Copolymeren gemäß der Erfindung werden die Copolymeren als Zwischenprodukte hergestellt und dann der Veresterung, dem Esteraustausch oder der Amidierung unterworfen. Beispielsweise werden α,β -ungesättigte Monocarbonsäuren, α,β -ungesättigte Dicarbonsäuren (oder deren Anhydride oder niedere Alkylester), die als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Einheit (A) verwendet werden, und Monomere der Einheit (B) in Gegenwart eines Polymerisationsinitiators copolymerisiert, worauf die Carboxylgruppen, niederen Alkylestergruppen oder Säure-

anhydridgruppen in den erhaltenen Copolymeren mit Alkylenoxyden, Monoaminoverbindungen, Monohydroxyverbindungen oder Alkylenoxydaddukten von Verbindungen, die aktiven Wasserstoff und Stickstoff enthalten, umgesetzt werden. Beispiele für die Ausgangsmaterialien, die bei der zweiten Methode verwendet werden, wurden oben im Zusammenhang mit der ersten Methode genannt.

Das Verhältnis von Einheiten (A) und (B) in den Copolymeren gemäß der Erfindung kann innerhalb des Bereichs variieren, in dem die Copolymeren öllöslich sind. Das Gewichtsverhältnis beträgt im allgemeinen 0,1 bis 80 (A) zu 99,9 bis 20 (B), vorzugsweise 0,1 bis 50 : 99,9 bis 50.

Die Copolymeren gemäß der Erfindung können eine dritte Einheit zusammen mit den Einheiten (A) und (B) enthalten. Representative Beispiele von Monomeren für die dritte Einheit sind Acrylnitril, Methacrylnitril, Styrol, Vinylacetat, Vinyl-laurat, Vinylstearat, Methylacrylat, Äthylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, Isobutylacrylat, Isoamylacrylat, Methylmethacrylat, Äthylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat und Isoamylmethacrylat. Wenn ein Monomeres der allgemeinen Formel (I) verwendet wird, in der a den Wert 1 hat, ist die Verwendung des dritten Monomeren (niedere Alkylester einer α, β -ungesättigten Monocarbonsäure) vorzuziehen, wie vorstehend erläutert. Das Gewichtsverhältnis der Einheiten (A), (B) und der dritten Einheit kann 0,5 bis 30 : wenigstens 10 : 1 bis 60, vorzugsweise 0,5 bis 15 : wenigstens 35 : 5 bis 50 betragen.

Die Polymerisationen zur Herstellung der Copolymeren gemäß der Erfindung können nach beliebigen Verfahren durchgeführt werden. Beispielsweise wird in Gegenwart eines Polymerisationskatalysators, z.B. eines Peroxyds oder einer Azoverbindung, in Gegenwart oder Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels, z.B. eines Kohlenwasserstoffs, unter einer Stickstoff- oder Kohlendioxydatmosphäre und bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur oder darunter und etwa 150°C oder höher ge-

Alkylenoxyd, Veresterung, Esteraustausch und Amidierung, können nach an sich bekannten Verfahren durchgeführt werden.

Die Polymeren gemäß der Erfindung können den Schmierölen durch einfaches Mischen unter Rühren bei gewöhnlicher Temperatur oder gegebenenfalls bei erhöhten Temperaturen zugesetzt werden. In vielen Fällen ist es zweckmäßig, die Copolymeren direkt in einer Lösung im Schmieröl herzustellen, da es durch Zusatz einer solchen Lösung zu Schmierölen leicht ist, die gewünschte Konzentration einzustellen. Die Menge des den Schmierölen zuzusetzenden Copolymeren kann 0,01 bis 30 Gew.-% (aktive Komponente), bezogen auf das Öl, betragen. Zur Vereinfachung der Handhabung können vor der Herstellung größerer Schmierölmengen Vormischungen hergestellt werden, die 30 Gew.-% oder eine größere Menge des Copolymeren, bezogen auf das Öl, enthalten. Die Schmieröle können zusätzlich zu den Copolymeren gemäß der Erfindung übliche Zusatzstoffe, z.B. Detergents, Viskositätsindex-Verbesserer, Antioxydantien, Stockpunktserniedriger, Korrosionsschutzmittel usw., enthalten. Als Schmieröle können für die Zwecke der Erfindung beliebige natürliche Öle oder Syntheseöle mit Schmiereigenschaften verwendet werden. Bevorzugt werden beispielsweise Kohlenwasserstofföle und polymerisierte Olefine innerhalb eines weiten Viskositätsbereichs. Diese Öle können mit Rizinusöl, Specköl, Polyätherpolyolen, organischen Estern, Polyalkylsiliconölen und deren Gemischen gemischt werden.

Die als Zusatzstoffe dienenden Copolymeren gemäß der Erfindung verleihen den Schmierölen einen verbesserten Viskositätsindex und erniedrigen den Stockpunkt. Ferner sind sie verbesserte Schlamm-Inhibitoren und Antiausflockungsmittel und bilden keine störenden Ablagerungen im Motor, weil sie völlig metallfrei sind.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Herstellung von typischen Copolymeren, die gemäß der Erfindung als Schmierölnzusätze verwendet werden.

Beispiel 1

10 g (0,102 Mol) Maleinsäureanhydrid, 190 g (0,748 Mol) Dodecylmethacrylat, 501,4 g Mineralöl und 2,0 g α,α' -Azobisisobutyronitril (Polymerisationsinitiator) wurden in ein 1 l-Reaktionsgefäß gegeben, das mit Thermometer, Rührer, Rückflußkühler und Stickstoffeinführungsröhr versehen war. (Das gleiche oder ein ähnliches Gefäß wurde in allen Beispielen verwendet). Das Gemisch wurde copolymerisiert, indem es unter Stickstoff 7 Stunden auf 70°C erhitzt wurde. Das Polymerisationsprodukt wurde mit 10,1 g (0,102 Mol) Cyclohexylamin 3 Stunden bei 120°C amidiert. Mit dem amidierten Produkt, das eine freie Carboxylgruppe enthielt, wurden 4,5 g (0,102 Mol) Äthylenoxyd bei 120°C umgesetzt, wobei ein Schmierölzusatz gemäß der Erfindung erhalten wurde.

Beispiel 2

5 g (0,051 Mol) Maleinsäureanhydrid, 195 g (0,77 Mol) Dodecylmethacrylat, 480 g Mineralöl und 1,0 g α,α' -Azobisisobutyronitril wurden copolymerisiert, indem sie 7 Stunden unter Stickstoff auf 70°C erhitzt wurden. Das Polymerisationsprodukt wurde mit 4,4 g (0,05 Mol) Morpholin 3 Stunden bei 120°C amidiert. Mit dem amidierten Produkt wurden 2,2 g (0,051 Mol) Äthylenoxyd bei 120°C umgesetzt, wobei ein Schmierölzusatz gemäß der Erfindung erhalten wurde.

Beispiel 3

10 g (0,102 Mol) Maleinsäureanhydrid, 190 g (0,748 Mol) Dodecylmethacrylat, 504 g Mineralöl und 2 g α,α' -Azobisisobutyronitril wurden copolymerisiert, indem das Gemisch 7 Stunden unter Stickstoff auf 70°C erhitzt wurde. Das Polymerisationsprodukt wurde mit 11,5 g (0,102 Mol) ϵ -Caprolactam 3 Stunden bei 120°C amidiert. Mit dem amidierten Produkt wurden 4,5 g (0,102 Mol) Äthylenoxyd umgesetzt, wobei ein Schmierölzusatz gemäß der Erfindung erhalten wurde.

Beispiel 4

10 g (0,102 Mol) Maleinsäureanhydrid 190 g (0,748 Mol)

bisisobutyronitril wurden copolymerisiert, indem das Gemisch 7 Stunden unter Stickstoff auf 70°C erhitzt wurde. Das Polymerisationsprodukt wurde mit 16,9 g (0,107 Mol) Decylalkohol 5 Stunden bei 120°C verestert. Mit dem veresterten Produkt wurden 4,7 g (0,107 Mol) Äthylenoxyd umgesetzt, wobei ein Schmierölzusatz gemäß der Erfindung erhalten wurde.

Beispiel 5

25 g (0,255 Mol) Maleinsäureanhydrid, 175 g (0,69 Mol) Dodecylmethacrylat, 560 g Mineralöl und 2,0 g α,α' -Azobisisobutyronitril wurden copolymerisiert, indem das Gemisch 7 Stunden unter Stickstoff auf 70°C erhitzt wurde. Das Polymerisationsprodukt wurde mit 25,2 g (0,255 Mol) Cyclohexylamin 3 Stunden bei 120°C amidiert. Mit dem amidierten Produkt wurden 14,8 g (0,255 Mol) Propylenoxyd bei 120°C umgesetzt, wobei ein Schmierölzusatz gemäß der Erfindung erhalten wurde.

Beispiel 6

12,5 g (0,128 Mol) Maleinsäureanhydrid, 87,5 g (0,345 Mol) Dodecylmethacrylat, 323 g Mineralöl und 1 g α,α' -Azobisisobutyronitril wurden copolymerisiert, indem sie 7 Stunden unter Stickstoff auf 70°C erhitzt wurden. Das Polymerisationsprodukt wurde mit 12,6 g (0,128 Mol) Cyclohexylamin 3 Stunden bei 120°C amidiert. Mit dem amidierten Produkt wurden 25,9 g (0,448 Mol) Propylenoxyd bei 120°C umgesetzt, wobei ein Schmierölzusatz gemäß der Erfindung erhalten wurde.

Beispiel 7

5 g (0,051 Mol) Maleinsäureanhydrid, 195 g (0,77 Mol) Dodecylmethacrylat, 525,5 g Mineralöl und 1,0 g α,α' -Azobisisobutyronitril wurden copolymerisiert, indem sie unter Stickstoff 7 Stunden auf 70°C erhitzt wurden. Das Polymerisationsprodukt wurde mit 20,4 g (0,051 Mol) Methoxypolyäthylenglykol (mittleres Molekulargewicht 400) 5 Stunden bei 120°C verestert. Das veresterte Produkt wurde mit 5,1 g (0,051 Mol) Cyclohexylamin 3 Stunden bei 120°C umgesetzt, um die nicht veresterte Carboxylgruppe zu amidieren. Auf diese Weise wurde ein Schmier-

ölzusatz gemäß der Erfindung erhalten.

Beispiel 8

5 g (0,051 Mol) Maleinsäureanhydrid, 195 g (0,77 Mol) Dodecylmethacrylat, 481,1 g Mineralöl und 1,0 g α, α' -Azobisisobutyronitril wurden copolymerisiert, indem die Reaktionsteilnehmer 7 Stunden unter Stickstoff auf 70°C erhitzt wurden. Das Polymerisationsprodukt wurde mit 3,7 g (0,051 Mol) Diäthylamin 3 Stunden bei 120°C amidiert. Mit dem amidierten Produkt wurden 2,2 g (0,051 Mol) Äthylenoxyd bei 120°C umgesetzt, wobei ein Schmierölzusatz gemäß der Erfindung erhalten wurde.

Beispiel 9

10 g (0,102 Mol) Maleinsäureanhydrid, 190 g (0,748 Mol) Dodecylmethacrylat, 514,5 g Mineralöl und 2,0 g α, α' -Azobisisobutyronitril wurden copolymerisiert, indem die Reaktionsteilnehmer unter Stickstoff 7 Stunden auf 70°C erhitzt wurden. Das Polymerisationsprodukt wurde mit 7,4 g (0,102 Mol) Diäthylamin 3 Stunden bei 120°C amidiert. Mit dem amidierten Produkt wurden 13,1 g (0,102 Mol) Octylenoxyd in Gegenwart von 3,4 g Triäthylamin 5 Stunden bei 150°C umgesetzt, wobei ein Schmierölzusatz gemäß der Erfindung erhalten wurde.

Beispiel 10

10 g (0,102 Mol) Maleinsäureanhydrid, 190 g (0,748 Mol) Dodecylmethacrylat, 532 g Mineralöl und 2,0 g α, α' -Azobisisobutyronitril wurden copolymerisiert, indem die Reaktionsteilnehmer unter Stickstoff 7 Stunden auf 70°C erhitzt wurden. Das Polymerisationsprodukt wurde mit 8,9 g (0,102 Mol) Morpholin 3 Stunden bei 120°C amidiert. Mit dem amidierten Produkt wurden 18,9 g (0,102 Mol) Dodecylenoxyd in Gegenwart von 3,8 g Triäthylamin 5 Stunden bei 150°C umgesetzt, wobei ein Schmierölzusatz gemäß der Erfindung erhalten wurde.

Beispiel 11

10 g (0,102 Mol) Maleinsäureanhydrid, 190 g (0,748 Mol) Dodecylmethacrylat, 545 g Mineralöl und 2 g α, α' -Azobisisobutyro-

nitril wurden copolymerisiert, indem die Komponenten 7 Stunden unter Stickstoff auf 70°C erhitzt wurden. Das Polymerisationsprodukt wurde mit 8,9 g (0,102 Mol) Morpholin 3 Stunden bei 120°C amidiert. Mit dem amidierten Produkt wurden 24,5 g (0,102 Mol) Hexadecylenoxyd 5 Stunden bei 150°C umgesetzt, wobei ein Schmierölzusatz gemäß der Erfindung erhalten wurde.

Beispiel 12

4,2 g (0,027 Mol) Dimethylaminopropylmethacrylamid 205,8 g (0,810 Mol) Dodecylmethacrylat, 490 g Mineralöl und 1,05 g α,α' -Azobisisobutyronitril wurden copolymerisiert, indem die Komponenten 7 Stunden unter Stickstoff auf 70°C erhitzt wurden, wobei ein Schmierölzusatz gemäß der Erfindung erhalten wurde.

Beispiel 13

4,2 g (0,027 Mol) Dimethylaminopropylmethacrylamid 61,8 g (0,435 Mol) Butylmethacrylat, 144 g (0,426 Mol) Octadecylmethacrylat, 490 g Mineralöl und 1,05 g α,α' -Azobisisobutyronitril wurden copolymerisiert, indem die Bestandteile 7 Stunden unter Stickstoff auf 70°C erhitzt wurden, wobei ein Schmierölzusatz gemäß der Erfindung erhalten wurde.

Beispiel 14

2,1 g (0,007 Mol) Piperidinoäthoxyäthylenglykolmethacrylat, 207,9 g (0,818 Mol) Dodecylmethacrylat, 490 g Mineralöl und 1,05 g α,α' -Azobisisobutyronitril wurden copolymerisiert, indem die Bestandteile 7 Stunden unter Stickstoff auf 70°C erhitzt wurden, wobei ein Schmierölzusatz gemäß der Erfindung erhalten wurde.

Beispiel 15

2,1 g (0,007 Mol) 2-Hydroxypiperidinoäthoxydiäthylenglykolmethacrylat, 207,9 g (0,818 Mol) Dodecylmethacrylat, 490 g Mineralöl und 1,05 g α,α' -Azobisisobutyronitril wurden copolymerisiert, indem die Komponenten 7 Stunden unter Stickstoff auf 70°C erhitzt wurden, wobei ein Schmierölzusatz gemäß der Erfindung erhalten wurde.

Beispiel 16

10,5 g (0,046 Mol) Diäthylaminoäthoxyäthylenglykolmethacrylat, 199,5 g (0,785 Mol) Dodecylmethacrylat, 490 g Mineralöl und 1,05 g α, α' -Azobisisobutyronitril wurden copolymerisiert, indem die Komponenten 7 Stunden unter Stickstoff auf 70°C erhitzt wurden, wobei ein Schmierölzusatz gemäß der Erfindung erhalten wurde.

Beispiel 17

10 g (0,030 Mol) Morpholinpropoxydipropylenglykolmethacrylat, 190 g (0,748 Mol) Dodecylmethacrylat, 467 g Mineralöl und 1,0 g α, α' -Azobisisobutyronitril wurden copolymerisiert, indem die Komponenten 7 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre auf 70°C erhitzt wurden, wobei ein Schmierölzusatz gemäß der Erfindung erhalten wurde.

Beispiel 18

5 g (0,008 Mol) Morpholinoäthoxydecaäthylenglykolmethacrylat, 195 g (0,768 Mol) Dodecylmethacrylat, 467 g Mineralöl und 1,0 g α, α' -Azobisisobutyronitril wurden copolymerisiert, indem die Komponenten 7 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre auf 70°C erhitzt wurden, wobei ein Schmierölzusatz gemäß der Erfindung erhalten wurde.

Beispiel 19

10 g (0,102 Mol) Maleinsäureanhydrid, 190 g (0,748 Mol) Dodecylmethacrylat, 549,7 g Mineralöl und 1,0 g α, α' -Azobisisobutyronitril wurden copolymerisiert, indem die Komponenten 7 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre auf 70°C erhitzt wurden. Das Polymerisationsprodukt wurde mit 35,3 g (0,204 Mol) Piperidinoäthoxydiäthylenglykol 5 Stunden bei 120°C verestert, wobei ein Schmierölzusatz gemäß der Erfindung erhalten wurde.

Beispiel 20

10 g (0,054 Mol) Cyclohexylaminoäthoxyäthylenglykolmethacrylat, 190 g (0,748 Mol) Dodecylmethacrylat, 467 g Mineralöl und 1,0 g α, α' -Azobisisobutyronitril wurden copolymerisiert, indem die Komponenten 7 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre auf

70°C erhitzt wurden, wobei ein Schmierölzusatz gemäß der Erfindung erhalten wurde.

Beispiel 21

2,1 g (0,007 Mol) Dimethylaminopropylaminoäthoxydiäthylenglykolmethacrylat, 207,9 g (0,818 Mol) Dodecylmethacrylat, 490 g Mineralöl und 1,05 g α, α' -Azobisisobutyronitril wurden copolymerisiert, indem die Komponenten 7 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre auf 70°C erhitzt wurden, wobei ein Schmierölzusatz gemäß der Erfindung erhalten wurde.

Beispiel 22

2,5 g N-Methacryloyloxyäthylmorpholin, 10 g Methylmethacrylat, 87,5 g Dodecylmethacrylat, 1,0 g α, α' -Azobisisobutyronitril und 233 g Mineralöl wurden copolymerisiert, indem die Komponenten 5 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre auf 70°C erhitzt wurden, wobei ein Schmierölzusatz gemäß der Erfindung erhalten wurde.

Beispiel 23

5 g N-Methacryloyloxyäthylmorpholin, 20 g Methylmethacrylat, 75 g Tetradecylmethacrylat, 1,0 g α, α' -Azobisisobutyronitril und 233 g Mineralöl wurden copolymerisiert, indem die Komponenten 5 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre auf 70°C erhitzt wurden, wobei ein Schmierölzusatz gemäß der Erfindung erhalten wurde.

Beispiel 24

5 g N-Methacryloyloxypropylmorpholin, 30 g Äthylmethacrylat, 65 g Hexadecylmethacrylat, 1,0 g α, α' -Azobisisobutyronitril und 233 g Mineralöl wurden copolymerisiert, indem die Komponenten 5 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre auf 70°C erhitzt wurden, wobei ein Schmierölzusatz gemäß der Erfindung erhalten wurde.

Beispiel 25

7,5 g N-Methacryloyloxybutylmorpholin, 40 g Butylmethacrylat, 52,5 g Hexadecylmethacrylat, 1,0 g α, α' -Azobisisobutyronitril und 233 g Mineralöl wurden copolymerisiert, indem die Bestand-

teile 5 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre auf 70°C erhitzt wurden, wobei ein Schmierölzusatz gemäß der Erfindung erhalten wurde.

Beispiel 26

10 g N-Methacryloyloxydodecylmorpholin, 50 g Butylmethacrylat, 40 g Octydecylmethacrylat, 1,0 g α, α' -Azobisisobutyronitril und 233 g Mineralöl wurden copolymerisiert, indem die Komponenten 5 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre auf 70°C erhitzt wurden, wobei ein Schmierölzusatz gemäß der Erfindung erhalten wurde.

Beispiel 27

15 g N-Methacryloyloxyoctadecylmorpholin, 40 g Isobutylmethacrylat, 45 g Octadecylmethacrylat, 1,0 g α, α' -Azobisisobutyronitril und 233 g Mineralöl wurden copolymerisiert, indem die Komponenten 5 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre auf 70°C erhitzt wurden, wobei ein Schmierölzusatz gemäß der Erfindung erhalten wurde.

Beispiel 28

5 g N-Acryloyloxyäthylmorpholin, 30 g Butylacrylat, 65 g Decylacrylat, 1,0 g α, α' -Azobisisobutyronitril und 233 g Mineralöl wurden copolymerisiert, indem die Komponenten 5 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre auf 70°C erhitzt wurden, wobei ein Schmierölzusatz gemäß der Erfindung erhalten wurde.

Beispiel 29

2,5 g Maleinsäureanhydrid, 30 g Butylmethacrylat, 67,5 g Dodecylmethacrylat, 1,0 g α, α' -Azobisisobutyronitril und 248,3 g Mineralöl wurden copolymerisiert, indem die Bestandteile 5 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre auf 70°C erhitzt wurden. Das Polymerisationsprodukt wurde mit 6,7 g N-Hydroxyäthylmorpholin bei 170 bis 180°C verestert, wobei ein Schmierölzusatz gemäß der Erfindung erhalten wurde.

Die folgenden Versuche veranschaulichen die hervorragende Wirksamkeit der Schmierölzusätze gemäß der Erfindung.

Die gemäß den Beispielen 1 bis 29 erhaltenen Schmierölszusätze wurden einem Mineralöl SAE 10 zugesetzt. Diese Schmieröle, die die Zusätze enthielten, wurden auf die Fähigkeit, den Schlamm in Lösung oder Dispersion zu halten, geprüft. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Wirksamkeit als Schlamm-Inhibitor oder Dispersant wurde durch den Blech-Verkokungstest (Federal Test Methode No. 791a, Methode 3462 (1961)) ermittelt. Diese Methode wurde wie folgt durchgeführt:

Schmieröle, die 5 Gew.-% des Zusatzstoffs gemäß der Erfindung und 0,5 Gew.-% Antioxydants (Zinkdialkyldithiophosphat) enthielten, wurden auf 120°C erhitzt und mit Hilfe einer rotierenden Sprühvorrichtung gegen ein Aluminiumblech von 37 x 87,6 x 6,1 mm, das in Abständen von 9 Sekunden jeweils 1 Sekunde mit 1000 UpM rotierte, gesprüht. Diese Behandlung wurde 5 Stunden fortgesetzt. Das Aluminiumblech wurde dann entnommen und durch Wiegen des auf den Oberflächen des Blechs abgelagerten Koks und durch visuelle Prüfung die Wirksamkeit der Schmierölszusätze gemäß der Erfindung als Schlamm-Inhibitoren und Antiausflockungsmittel bewertet. Bei der visuellen Betrachtung der Bleche wurde das Dispergiervermögen mit den Ziffern 0 bis 10 bewertet. Die Bewertungsziffer 10 bedeutet, daß die Blechoberfläche fast unverändert im Vergleich zu dem Zustand vor der Prüfung ist, und die Ziffer 0 bedeutet, daß die Blechoberfläche durch abgelagerten Koks vollständig schwarz ist.

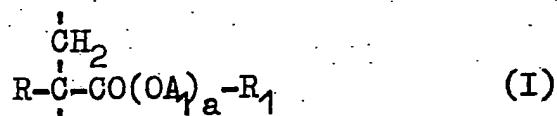
| Versuch Nr. | Zusatzstoff gemäß Beispiel | Koksmenge, mg | Bewertungs- ziffer |
|----------------|----------------------------|------------------|-----------------------|
| 1 | 1 | 19,9 | 7,0 |
| 2 | 2 | 11,9 | 8,9 |
| 3 | 3 | 32,8 | 6,5 |
| 4 | 4 | 40,3 | 6,0 |
| 5 | 5 | 28,9 | 6,5 |
| 6 | 6 | 39,0 | 6,5 |
| 7 | 7 | 35,0 | 6,5 |

| Versuch Nr. | Zusatzstoff gemäß Beispiel | Koksmenge, mg | Bewertungs- ziffer |
|----------------|----------------------------|------------------|-----------------------|
| 10 | 10 | 30,1 | 7,0 |
| 11 | 11 | 28,1 | 7,0 |
| 12 | 12 | 11,9 | 8,8 |
| 13 | 13 | 12,5 | 8,6 |
| 14 | 14 | 34,7 | 6,5 |
| 15 | 15 | 10,5 | 6,4 |
| 16 | 16 | 9,8 | 8,7 |
| 17 | 17 | 21,0 | 7,7 |
| 18 | 18 | 38,0 | 6,3 |
| 19 | 19 | 20,5 | 7,0 |
| 20 | 20 | 18,0 | 8,3 |
| 21 | 21 | 22,1 | 6,8 |
| 22 | 22 | 37,2 | 6,5 |
| 23 | 23 | 34,6 | 7,0 |
| 24 | 24 | 35,0 | 7,0 |
| 25 | 25 | 30,2 | 7,5 |
| 26 | 26 | 32,3 | 7,0 |
| 27 | 27 | 39,1 | 6,5 |
| 28 | 28 | 31,3 | 7,0 |
| 29 | 29 | 34,1 | 6,5 |
| 30 | ohne Zusatz | 60,3 | 0 |

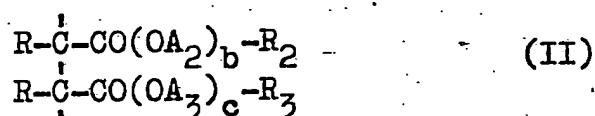
Die ausgezeichneten Eigenschaften der Zusatzstoffe gemäß der Erfindung zeigten sich auch, wenn der Zusatzstoff Nr. 1 (5 Gew.-% des gemäß Beispiel 1 hergestellten Zusatzes, 0,5% Zinkdialkyldithiophosphat, Rest mineralisches Schmieröl SAE 10) im Motorentest Sequence V (ASTM STP 315-B) geprüft wurde. Nach Beendigung dieser Prüfung war der Motor sauber und in guter Verfassung. Die gleichen Ergebnisse wurden mit den gemäß den Beispielen 12, 14 und 22 erhaltenen Zusätzen erhalten.

Patentansprüche

1. Schmierölzusatz, bestehend aus einem öllöslichen Copolymeren aus wenigstens einer Einheit (A) der allgemeinen Formel



oder

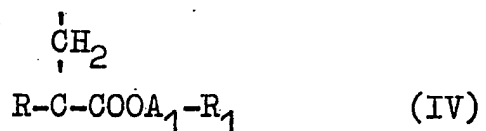


worin a eine ganze Zahl von 0, 1 oder mehr, b eine ganze Zahl von 1 oder mehr, c eine ganze Zahl von 0, 1 oder mehr ist, A₁, A₂ und A₃ gleiche oder verschiedene Alkylenreste sind, R jeweils unabhängig für Wasserstoffatome oder Methylreste steht, R₁ in Fällen, in denen a den Wert 0 hat, ein Dialkylaminoalkylaminorest und in Fällen, in denen a einen Wert von 1 oder mehr hat, ein Rest einer organischen Verbindung mit wenigstens einem Stickstoffatom und wenigstens einem aktiven Wasserstoffatom ist, R₂ in Fällen, in denen c den Wert 0 hat, eine Hydroxylgruppe oder ein Rest einer organischen Verbindung mit wenigstens einem aktiven Wasserstoffatom ist und in Fällen, in denen c einen Wert von 1 oder mehr hat, ein Rest einer organischen Verbindung mit wenigstens einem Stickstoffatom und wenigstens einem aktiven Wasserstoffatom ist und R₃ in Fällen, in denen c den Wert 0 hat, eine Hydroxylgruppe, ein Rest einer Monohydroxylverbindung oder ein Rest einer Monoaminoverbindung und in Fällen, in denen c einen Wert von 1 oder mehr hat, ein Rest einer organischen Verbindung mit wenigstens einem Stickstoffatom und wenigstens einem aktiven Wasserstoffatom ist, und wenigstens einer Einheit (B) der allgemeinen Formel

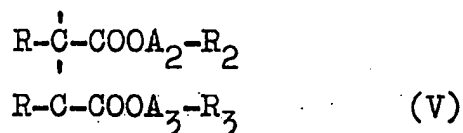


in der R ein Wasserstoffatom oder Methylrest und R_4 ein Rest eines aliphatischen Alkohols mit wenigstens 6 Kohlenstoffatomen ist.

2. Schmierölzusatz, enthaltend ein öllösliches Copolymeres
5 aus wenigstens einer Einheit (A) der allgemeinen Formel



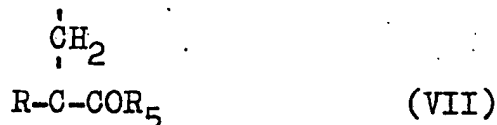
oder



- 10 worin A_1 , A_2 und A_3 gleiche oder verschiedene Alkylenreste sind, R unabhängig jeweils für ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest steht, R_1 ein Rest einer organischen Verbindung mit wenigstens einem Stickstoffatom und wenigstens einem aktiven Wasserstoffatom ist, R_2 und R_3 unabhängig jeweils für einen Rest einer organischen Verbindung
15 mit wenigstens einem Stickstoffatom und wenigstens einem aktiven Wasserstoffatom stehen, wenigstens einer Einheit (B) der allgemeinen Formel



- 20 in der R ein Wasserstoffatom oder Methylrest und R_4 ein Rest eines aliphatischen Alkohols mit wenigstens 6 Kohlenstoffatomen ist, und wenigstens einer Einheit (C) der allgemeinen Formel



- 25 in der R ein Wasserstoffatom oder Methylrest und R_5 ein Rest eines aliphatischen niederen Alkohols ist.

3. Schmiermittel, dadurch gekennzeichnet, daß es einen größeren Anteil eines Schmieröls und einen geringeren Anteil eines Zusatzstoffs gemäß Anspruch 1 enthält.
4. Schmiermittel, dadurch gekennzeichnet, daß es einen größeren Anteil eines Schmieröls und einen geringeren Anteil eines Zusatzstoffs gemäß Anspruch 2 enthält.